

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/40564 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 12/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12789

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. November 2001 (05.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 56 398.8 14. November 2000 (14.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖRNER, Frank [DE/DE]; Gardeschützenweg 10, 12203 Berlin (DE). RAFLER, Gerald [DE/DE]; Am Brunnen 4, 14473 Potsdam (DE). BONATZ, Eckhard [DE/DE]; G.-Hauptmann-Str. 46, 14513 Teltow (DE).

(74) Anwalt: ALBRECHT, Thomas; Kraus & Weisert, Thomas-Wimmer-Ring 15, 80539 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MELT PROCESSABLE AMINO RESIN BASED ON 1,3,5-TRIAZINES AND ALDEHYDES

(54) Bezeichnung: AUS DER SCHMELZE VERARBEITBARES AMINO HARZ AUF BASIS VON 1,3,5-TRIAZINEN UND ALDEHYDEN

(57) Abstract: The invention relates to etherified 2,4-diamino-1,3,5-triazine-aldehyde resins, which in contrast to conventional resins of this type, have softening points higher than 100 °C and which can be processed, without hardening, in the melt at temperatures ranging from 100 to 200 °C, especially at temperatures ranging from 130 to 150 °C. The inventive resins can be processed according to thermoplastic shaping methods into both fibers or films as well as into shaped parts. These resins can also be processed in powdery or granulated form since they do not adhere at room temperature. Acidic additives and/or temperatures exceeding 240 °C are used to harden these resins.

(57) Zusammenfassung: Es werden veretherete 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harze beschrieben, die im Gegensatz zu herkömmlichen Harzen dieser Art Erweichungspunkte oberhalb von 100°C besitzen und in der Schmelze bei 100 bis 200°C, insbesondere bei 130 bis 150°C verarbeitet werden können ohne auszuhärten. Die erfindungsgemässen Harze können nach thermoplastischen Formgebungsverfahren sowohl zu Fasern oder Folien als auch zu Formteilen verarbeitet werden. Sie können ausserdem in Pulver- oder Granulatform verarbeitet werden, da sie bei Raumtemperatur nicht kleben. Die Aushärtung dieser Harze findet durch saure Zusätze und/oder Temperaturen oberhalb 240°C statt.

WO 02/40564 A1

Aus der Schmelze verarbeitbares Aminoharz auf Basis von 1,3,5-Triazinen und Aldehyden

Die Erfindung betrifft ein verethertes Aminoharz auf Basis von 1,3,5-Triazinen und Aldehyden (im folgenden als Aminoharz bezeichnet) mit einem Erweichungspunkt oberhalb von 100°C und seine thermoplastanaloge Weiterverarbeitung zu Fasern, Folien, Werkstücken bzw. seinen Einsatz in thermoplastisch verarbeitbaren Beschichtungssystemen.

Hintergrund der Erfindung

Melaminbasierte Aminoharze sind vielfältig einsetzbare Netzwerkpolymere mit hohem E-Modul. Sie unterliegen bei der Aushärtung nur einer geringen Schrumpfung. Die ausgehärteten Materialien sind zwar mechanisch sehr stabil, aber infolge ihrer chemischen Struktur auch sehr spröde.

Die ausgehärteten Aminoharze sind unschmelzbar, und sie werden deshalb in Form von löslichen niedermolekularen Prepolymeren eingesetzt, die nach der Formgebung zum Netzwerkpolymeren ausgehärtet werden. Diese Form der Verarbeitung bedingt ihren bevorzugten Einsatz bei der Herstellung von Kompositwerkstoffen sowie in Beschichtungssystemen. Typische Anwendungen finden sich bei der Laminatherstellung, der Papierbeschichtung, der Verkapselung von Flüssigkeiten und Feststoffen, oder in Kombination mit Alkydharzen bei hochwertigen Lacksystemen.

Während die methylveretherten Aminoharze bei der Verarbeitung meist als Flüssigkeiten eingesetzt werden, können unveretherte Produkte auch als trockene Pulver nach Lösungsmittelzusatz verarbeitet werden.

Die herkömmlichen Melamin-Formaldehyd-Festharze sind unverethert und werden durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit klebrig. Unveretherte Melamin-Formaldehyd-Harze reagieren bereits bei Raumtemperatur.

Neben den hochtonnagigen Anwendungen von Melamin-Formaldehyd-Materialien sind auch spezielle Applikationen für diese Aminoharze bekannt, beispielsweise bei der Herstellung von Fasern für schwerentflammbare Textilien im Bereich von Schutzbekleidungen. So wird in der DE-OS 2 364 091 ein Verfahren zur Herstellung von Melaminharzfasern

beschrieben, in dem eine wäßrige Lösung durch eine Düse in einen Heißluftstrom gepreßt und beim Trocknen ausgehärtet wird. Aufgrund des Herstellungsverfahrens weisen diese Fasern einsatzlimitierende Durchmesser- und Fadenlängenverteilung auf (H. Berber, Chemiefasern 37  
5 (1994), T125-T127).

Die kommerziell für Feuerschutzkleidung hergestellte Melaminharzfaser BASOFIL<sup>TM</sup> wird gemäß US 5084488 durch ein Rotationsspinnverfahren erhalten.

Darüber hinaus sind auch Aminoharzgranulate auf Basismaterialien wie  
10 Papierbrei und Holzmehl bekannt (JP-A2-56030433).

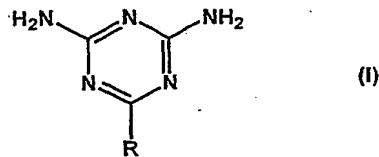
Es ist weiterhin bekannt, daß veretherte Melamin-Formaldehyd-Prekondensate bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur in Gegenwart saurer Katalysatoren zu einem nichtschmelzbaren Netzwerkpolymeren aushärten können. Nach partieller Hydrolyse der Methoxygruppen  
15 kondensieren die gebildeten Methylole zu den vernetzten Polymeren. Bei der Aushärtung bildet sich unter normalen Bedingungen zunächst eine Gelphase. In dieser Gelphase vernetzt ein Teil der Produkte. Der auf diesem Weg realisierte Vernetzungsgrad determiniert die Harzeigenschaften. In der Technik werden diese ausgehärteten Harze als Zusätze  
20 für Melaminharze verwendet, um den auftretenden Masseverlust bei der Kondensation zu reduzieren und damit die Schrumpfung gering zu halten.

#### Beschreibung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein in der Schmelze nicht aushärtendes Aminoharz bereitzustellen, das durch Schmelzen in eine  
25 beliebige Faden-, Flächen- oder dreidimensionale Form überführt werden kann, die nach Formgebung ausgehärtet wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, durch veretherte Aminoharze, die erhältlich sind durch:

- (a) Umsetzen eines 2,4-Diamino-1,3,5-Triazins oder eines Gemisches von 2,4-Diamino-1,3,5-Triazinen der folgenden allgemeinen Formel (I)
- 30



worin R für  $\text{NH}_2$ , OH,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl steht,

mit einem Aldehyd, der 1 bis 12 Kohlenstoffatome und eine oder mehrere Aldehydgruppen enthält, um ein unverethertes Aminoharz zu erhalten, und

(b) Umsetzen des in der Stufe (a) erhaltenen unveretherten Aminoharzes mit einem Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und

(c) Vorhärten des in der Stufe (b) erhaltenen veretherten Aminoharzes bei Temperaturen von 160 bis 200°C.

In der oben genannten Formel (I) kann der Rest R für  $\text{NH}_2$ , OH, eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe stehen. Geeignete Substituenten für die Phenylgruppe sind Alkyl-, Alkoxygruppen und Halogene.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet eine Alkylgruppe einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, Kohlenstoffatomen.

Unter Alkoxygruppen werden Reste der allgemeinen Formel  $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  verstanden, worin n für eine natürliche Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5, steht.

Geeignete Halogene sind Fluor, Chlor, Brom und Iod.

Bei der Durchführung der oben beschriebenen Stufe (a) wird ein 1,3,5-Triazin der Formel (I) bzw. ein Gemisch von unter diese Formel fallenden 1,3,5-Triazinen mit einem oder mehreren Aldehyden bei einer Temperatur im Bereich von 20-100°C und vorzugsweise 40-70°C umgesetzt. Der verwendete Aldehyd umfasst 1 bis 12 Kohlenstoffatome und bis zu 3 CHO-Gruppen. Bevorzugte Aldehyde sind Formaldehyd, Glutaraldehyd und Glyoxal.

Das Stoffmengenverhältnis von Triazin zu Aldehyd beträgt dabei im allgemeinen 1:1 bis 1:3 und vorzugsweise 1:2. Produkte der Stufe (a) sind zum Teil kommerziell erhältlich und werden z.B. unter dem Handelsnamen Lamelite<sup>TM</sup> vertrieben.

- 5 Das gemäß Stufe (a) erhaltene unveretherte Aminoharz wird in Stufe (b) mit einem Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von 10-60°C und vorzugsweise 20-40°C

- 10 Das Gewichtsverhältnis von Alkohol zu unverethertem Aminoharz beträgt im allgemeinen 5:1 und vorzugsweise 2:1. Als Alkohole werden vorzugsweise Methanol, Ethanol und Propanol eingesetzt.

Zweckmäßigerweise wird dabei ein Katalysator eingesetzt. Als Katalysator eignen sich starke Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure.

- 15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird in Stufe (b) ein unverethertes Aminoharz eingesetzt, dessen NH-Gruppen mit einem oder mehreren Stoffen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Guanidin, Guanidiniumsalzen, gesättigten und ungesättigten Amiden, modifiziert worden sind. Diese Modifizierung kann direkt bei der Synthese  
20 des unveretherten Aminoharzes durch Zugabe der Modifizierungskomponente zu dem Triazin/Aldehyd-Reaktionsgemisch oder in einem separaten Syntheseschritt durchgeführt werden, wobei die eigentliche Co-Kondensation dann während und nach der Veretherung erfolgt. Geeignete Guanidiniumsalze sind beispielsweise Guanidiniumhalogenide oder -sul-  
25 fat.

Die als Modifizierungsmittel weiterhin verwendeten Amide sind Phenyl-, gesättigte und ungesättigte Alkylamide und vorzugsweise Maleinsäuredi-  
amid, Acrylamid und Acetamid.

- 30 Das nach Veretherung erhaltene Aminoharz wird anschließend bei Temperaturen von 160 bis 200°C, vorzugsweise 160 bis 180°C weiterbehandelt ("Vorhärtung"). Die Vorhärtung findet zweckmäßigerweise in Apparaten hoher Durchmischungsintensität und/oder hoher Verdampfungskapazität statt. Zu nennen sind Ein- oder Zweischneckenextruder, Kneter oder

Dünnschichtverdampfer. Besonders bevorzugt sind Extruder und Dünnschichtverdampfer. Solche Geräte sind dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in Ch. Rauwendaal: "Polymer Extrusion", Carl Hanser Verlag (1994) beschrieben.

- 5 Die Verweilzeit, d.h. Dauer der Vorhärtung, beträgt im allgemeinen 1 bis 30 min und vorzugsweise 5 bis 10 min.

Durch diese Vorhärtung wird ein Harz erhalten, das nicht mehr klebrig ist und einen Erweichungspunkt oberhalb von 100°C aufweist.

- 10 Durch die Vorhärtung werden mehr als 90%, vorzugsweise mehr als 95%, der Methyloolgruppen entfernt bzw. abgespalten, so dass diese mittels NMR-Spektroskopie nicht mehr nachweisbar sind.

Durch die Vorhärtung wird das Harz nicht ausgehärtet, d.h. es bleibt schmelzbar und löslich.

- 15 Das erfindungsgemäße Aminoharz wird zweckmäßigerweise durch verschiedene Maßnahmen stabilisiert. Gemäß einer Ausführungsform erfolgt die Stabilisierung des Harzes durch Einstellen des pH-Wertes auf 6,5 bis 9, vorzugsweise 7 bis 8. Diese Einstellung des pH-Wertes wird vorgenommen, indem dem Reaktionsgemisch nach der Veretherung und vor der Vorhärtung eine Lösung einer Base in Methanol (z.B. Natriumhydroxid  
20 oder Kaliumhydroxid) zugefügt wird. Zur Bestimmung des pH-Wertes wird nach Zugabe der vorgenannten Komponenten ein pH-Papier mit dem Harz benetzt und mit einem Wasserfilm überschichtet.

- 25 Eine weitere Maßnahme, die der Stabilisierung des Harzes dient, ist das Entsalzen in Alkoholen, insbesondere in Butanol, mit anschließender Filtration des alkoholischen Aminoharz/Salz-Gemisches. Dabei wird das Harz mit dem Alkohol versetzt und durchmischt und dann gewartet, bis sich unlösliche Salze abgeschieden haben. Diese Salze werden dann durch Filtration entfernt.

- 30 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die zur Stabilisierung dienende Reinigung durch Schmelzfiltration bei einer Temperatur von 100 bis 200°C, vorzugsweise 140°C. Die Schmelzfiltration ist dem Fachmann an sich bekannt.

Die erfindungsgemäßen vorgehärteten Aminoharze lassen sich in Gegenwart saurer Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe und/oder bei Temperaturen oberhalb von 240°C zu unlöslichen und unschmelzbaren Produkten aushärten. Die erfindungsgemäßen Harze können insbesondere zur Herstellung von Fibrillen, Fasern, Folien, Mehrschichtfolien oder Formteilen verwendet werden.

Eine unter Verwendung der erfindungsgemäßen vorgehärteten Aminoharze hergestellte Mehrschichtfolie, kann insbesondere dazu verwendet werden, einen feuerhemmenden, nicht schmelzbaren Überzug zu bilden, indem man die Mehrschichtfolie auf ein Substrat aufbringt und aufschmilzt. Ein solcher Überzug kann auch gebildet werden, indem man das erfindungsgemäße vorgehärtete Harz pulverisiert bzw. granuliert, als Pulver bzw. Granulat auf das Substrat aufbringt und aufschmilzt.

Die erfindungsgemäßen vorgehärteten, veretherten Aminoharze weisen eine Reihe materialwirtschaftlicher und verarbeitungstechnischer Vorteile auf, die im folgenden dargestellt werden.

Sie sind mechanisch stabil, gut handhabbar und infolge geringer Netzwerkdichte vollständig in Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich und können damit vor der weiteren Verarbeitung besonders sicher aus Lösung analysiert werden.

Insbesondere wenn der pH-Wert zwischen 7 und 9 gehalten wird, sind diese Harze thermisch weitgehend stabil, und sie können auch bei höheren Temperaturen von 130°C bis 150°C problemlos zu Fäden, Folien oder Formteilen verformt werden.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren zur Herstellung von Melaminharzfasern (DE-OS 2 364 091, US-PS 5 084 488), bei denen aus wässrigen Lösungen gearbeitet wird, können mit den erfindungsgemäß hergestellten Aminoharzen Fasern aus Schmelze ohne Einsatz von fadenbildenden Hilfspolymeren ersponnen werden. Diese Triazinharzfaser wird nicht bei der Verarbeitung, sondern anschließend an die Formgebung zunächst sauer an der Faseroberfläche vorgehärtet und dann thermisch im Gesamtvolumen nachgehärtet. Die durch Schmelzspinnen auf die beschriebene Weise hergestellten Fasern sind durch einheitliche Durchmesser gekennzeichnet, und es ist möglich, Endlosfäden zu erspinnen.

Die Elastizität der erfindungsgemäßen Triazinharzprodukte kann durch Zusätze von Benzoguanaminharzen oder Ammelinharzen gezielt beeinflusst werden.

Die Aushärtung der erfindungsgemäßen Harze ist nur von einem relativ geringen Masseverlust begleitet, so dass diese Harze ggf. unter Zusatz partikulärer Additive in Mengen bis zu 60 Masse-% neben der Verspinnung auch zur Verarbeitung mittels weiterer thermoplastischer Formgebungsverfahren, wie Profilextrusion oder Thermopressen befähigt sind.

Dadurch, daß die erfindungsgemäßen Harze nicht kleben, können sie sowohl in Pulverform als auch in Granulate überführt werden.

### Beispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

#### **Beispiel 1 (Herstellung eines erfindungsgemäßen Harzes):**

##### **(1) Veretherung eines Melamin-Formaldehyd-Festharzes:**

9 l Methanol werden bei 33,6°C mit 200 ml konz. HCl (37%) versetzt. Dann werden 3 kg eines Trimethylolmelamins (Kondensationsprodukt aus 1 Teil Melamin und 2 Teilen einer 36 %igen wässrigen Formaldehydlösung) innerhalb von 30 min. zugegeben. Die Temperatur steigt zwischenzeitlich auf 35,6°C an. 30 min. nach Zugabe lag die Reaktortemperatur wieder bei 33,6°C. Nach weiteren 50 min. wird mit KOH in Methanol neutralisiert (pH 8-9) und ca. 7 l Methanol werden bei 250 mbar (60°C Manteltemperatur) abdestilliert. Nach Zugabe von 2 l Butanol wird 2 h gewartet, bis sich die Salze abgesetzt haben, bevor nach Filtration über ein Stofftuch das Harz weiter eingeeignet wird, bis es eine Viskosität von ca. 500 Poise bei 30°C hat.

##### **(2) Vorhärtung im Extruder:**

Das in der Stufe (1) erhaltene Harz wird in einem gleichlaufenden Zweischneckenextruder bei einer Temperatur zwischen 160 und 185°C sowohl getrocknet als auch vorgehärtet. Die Verweilzeit im Extruder liegt in einem Intervall von 5 bis 15 min. Nicht umgesetzte Methy-



lolgruppen werden hierbei in Form von Formaldehyd abgespalten. Der Erweichungspunkt des so erhaltenen, vorgehärteten Harzes liegt bei ca. 100°C. Bei ca. 140°C ist dieses Harz dünnflüssig.

Eine Probe des Harzes gelöst in Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub> wird durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie untersucht. In dem Spektrum sind keine Methylolgruppen mehr nachweisbar.

#### Beispiel 2 (Überführung in Granulatform):

Das Harz aus Beispiel 1 wird bei 145°C im Extruder aufgeschmolzen und anschließend durch eine Düse als Strang erhalten, der durch einen Granulator in Granulatform überführt wird.

#### Beispiel 3 (Verformung zu einer Melaminharzfaser):

5 g Harz aus Beispiel 1 werden bei 145°C aufgeschmolzen und durch einen Spritzendosierer langsam durch eine Kanüle gepreßt. Der erste Tropfen fällt in ein Spinnrad und wird gleichmäßig über ca. 2 h abgezogen. Nach Formgebung wird der Faden zunächst 14 h über HCl-Spuren bei Raumtemperatur gelagert, um dann bei 180°C 2 h im Vakuum getempert zu werden. Die Fäden hatten eine gelbliche Verfärbung.

#### Materialeigenschaften:

E-Modul	500-550 cN/Tex
Zugfestigkeit	5-10 cN/Tex
Dehnung	1,3-2,0 %

#### Beispiel 4 (Herstellung einer benzoguanamin-modifizierten Melaminharzfaser):

##### (1) Herstellung eines Benzoguanamin-Formaldehyd-Harzes:

50 g (0,267 mol) Benzoguanamin werden in 107 g (1,1 mol) 30%igem Formaldehyd ca. 3 h gekocht, bis sich das Guanamin klar gelöst hat. Dann werden 500 ml Methanol und 2 ml konz. HCl bei Raumtemperatur zugesetzt. Nach 1 h wird mit KOH (gelöst in Methanol) neutralisiert und das Lösungsmittel verdampft.

##### (2) Herstellung einer benzoguanamin-modifizierten Melaminfaser

4 g des Harzes aus Beispiel 1 werden mit 1 g des unter (1) hergestellten Guanaminharzes vermischt, bei 145°C aufgeschmolzen und analog Beispiel 4 durch einen Spritzendosierer langsam durch eine Kanüle gepreßt. Der erste Tropfen fällt in ein Spinnrad und wird gleichmäßig  
5 über ca. 2 h abgezogen. Nach Formgebung wird der Faden zunächst 12 h über HCl-Spuren bei Raumtemperatur gelagert, um dann bei 180°C 2 h im Vakuum getempert zu werden.

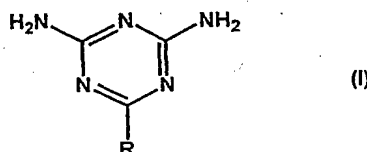
## Materialeigenschaften:

	E-Modul	480-540 cN/Tex
10	Zugfestigkeit	9-15 cN/Tex
	Dehnung	1,7-2,2 %

Patentansprüche

1. Verethertes 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz erhältlich durch:

- 5 (a) Umsetzen eines 2,4-Diamino-1,3,5-Triazins oder eines Gemisches von 2,4-Diamino-1,3,5-Triazinen der folgenden allgemeinen Formel (I)



10 worin R für NH<sub>2</sub>, OH, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl steht,

mit einem Aldehyd, der 1 bis 12 Kohlenstoffatome und eine oder mehrere Aldehydgruppen enthält, um ein unverethertes 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz zu erhalten, und

- 15 (b) Umsetzen des in der Stufe (a) erhaltenen 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harzes mit einem Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und
- (c) Vorhärten des in der Stufe (b) erhaltenen 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harzes bei Temperaturen von 160 bis 200°C.

20 2. 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Stufe (b) ein unverethertes 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz eingesetzt worden ist, dessen NH-Gruppen mit einem oder mehreren Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Guanidin, Guanidiniumsalzen, Amiden gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen modifiziert worden sind.

25 3. 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Stufe (a) verwendete Aldehyd Formaldehyd, Glutaraldehyd oder Glyoxal ist.

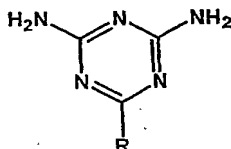
4. 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Einstellen des pH-Wertes auf 6,5 bis 9, insbesondere 7 bis 8, stabilisiert worden ist.

5. 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Entsalzen in Alkoholen, insbesondere n-Butanol, und anschließende Filtration stabilisiert worden ist.

6. 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Schmelzfiltration bei 100 bis 200°C gereinigt worden ist.

7. Verfahren zur Herstellung veretherter 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harze nach Anspruch 1, umfassend die folgenden Stufen:

(a) Umsetzen eines 2,4-Diamino-1,3,5-Triazins oder eines Gemisches von 2,4-Diamino-1,3,5-Triazinen der folgenden allgemeinen Formel (I)



(I)

worin R für NH<sub>2</sub>, OH, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl steht,

mit einem Aldehyd, der 1 bis 12 Kohlenstoffatome und eine oder mehrere Aldehydgruppen enthält, um ein unveretheretes 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harz zu erhalten, und

(b) Umsetzen des in der Stufe (a) erhaltenen unverethereten 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harzes mit einem Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und

(c) Vorhärten des in der Stufe (b) erhaltenen verethereten 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-Harzes bei Temperaturen von 160 bis 200°C.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorhärten in Apparaten hoher Durchmischungsintensität und/oder hoher Verdampfungskapazität durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Appa-  
rate hoher Durchmischungsintensität und/oder hoher Verdampfungs-  
kapazität Ein- oder Zweischnellenextruder, Knetter, oder Dünn-  
schichtverdampfer eingesetzt werden.
10. Verfahren zum Aushärten eines 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-  
Harzes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Harz in Gegenwart saurer Gase, Flüssigkeiten oder Fest-  
stoffe und/oder bei Temperaturen oberhalb von 240°C zu einem unlöslichen und unschmelzbaren Produkt ausgehärtet wird.
11. Verwendung eines veretherten 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-  
Harzes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von  
Fibrillen, Fasern, Folien, insbesondere Mehrschichtfolien oder  
Formteilen.
12. Verwendung einer gemäß der Verwendung nach Anspruch 11 erhaltenen  
Mehrschichtfolie zur Bildung eines feuerhemmenden, nicht schmelz-  
baren Überzugs, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mehrschicht-  
folie auf ein Substrat aufbringt und aufschmilzt.
13. Verwendung eines veretherten 2,4-Diamino-1,3,5-Triazin-Aldehyd-  
Harzes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung feuer-  
hemmender nicht schmelzbarer Schichten, dadurch gekennzeichnet,  
dass man das Harz pulverisiert, auf ein Substrat aufbringt und  
aufschmilzt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte pplication No  
PCT/EP 01/12789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G12/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 808 389 A (FRIEDRICH STIMLER ET AL) 1 October 1957 (1957-10-01) column 2, line 6-12; claims 1-5; examples 1,2	1-3,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 002, no. 067 (C-013), 20 May 1978 (1978-05-20) & JP 53 019425 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 22 February 1978 (1978-02-22). abstract	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2002

Date of mailing of the international search report

27/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

Inte Application No  
PCT/EP 01/12789

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2808389	A	01-10-1957	NONE	
JP 53019425	A	22-02-1978	JP 1250059 C JP 59027403 B	14-02-1985 05-07-1984

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In les Aktenzeichen

PCT/EP 01/12789

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G12/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 808 389 A (FRIEDRICH STIMLER ET AL) 1. Oktober 1957 (1957-10-01) Spalte 2, Zeile 6-12; Ansprüche 1-5; Beispiele 1,2	1-3,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 002, no. 067 (C-013), 20. Mai 1978 (1978-05-20) & JP 53 019425 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 22. Februar 1978 (1978-02-22) Zusammenfassung	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. März 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. des Aktenzeichen

PCT/EP 01/12789

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2808389	A	01-10-1957	KEINE
JP 53019425	A	22-02-1978	JP 1250059 C 14-02-1985 JP 59027403 B 05-07-1984

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**